PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-236762

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl. H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 8/10

(21)Application number : 05-022776

(22)Date of filing : 10.02.1993

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

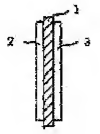
(72)Inventor : OKUYAMA KAZUO
SUZUKI YOSHIO

(54) POLYMER ELECTROLYTIC FLUE CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve output characteristic by mixing a powdery hole forming component to a catalyst layer forming component to form a catalyst layer, and removing the porous state forming component after the formation to form a hole.

CONSTITUTION: The body of a fuel cell is formed of an electrolytic film 1 consisting of a positive ion exchange film, and positive and negative gas diffused electrodes 2, 3 of hydrogen and oxygen gases which are bonded to both surfaces of the film 1. A catalyst is supported on the electrolytic film 1 sides of the gas diffused electrodes 2, 3, and a cell reaction is generated on the critical surface between the catalyst layer of each gas diffused electrode 2, 3 and the electrolytic film 1. Prior to the formation of the catalyst later, a porous state forming component is mixed to the catalyst layer forming composition, and the hole forming component is removed after the formation of the catalyst layer, whereby the hole quantity and average hole diameter can be controlled, and consequently, the output characteristic as a fuel cell can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号

特開平6－236762

(43)公開日　平成６年(1994)８月23日

(51)Int.Cl.[5]		識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｈ０１Ｍ	4/86	Ｍ			
	4/88	Ｋ			
		Ｚ			
	8/10		8821－4Ｋ		

審査請求　未請求　請求項の数１　ＯＬ　（全　６　頁）

(21)出願番号　特願平5－22776

(22)出願日　平成５年(1993)２月10日

(71)出願人　000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜１丁目２番６号

(72)発明者　奥山　和雄
神奈川県川崎市川崎区夜光１丁目３番１号
旭化成工業株式会社内

(72)発明者　鈴木　良雄
神奈川県川崎市川崎区夜光１丁目３番１号
旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】　高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】　従来のものよりも出力性能が大幅に向上された高分子電解質型燃料電池を提供する。

【構成】　孔形成剤を加えて触媒層を成形後、該孔形成剤を除去することによって得られた空孔を有する触媒層を用いることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【特許請求の範囲】

【請求項１】　電解質となるイオン交換膜と、触媒層を有するガス拡散電極とを有する高分子電解質型燃料電池において、上記触媒層が、粉末状孔形成成分を含有する触媒層形成用組成物を用いて成形後に、該粉末状孔形成成分を除去し、空孔を形成してなるものであることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池（ＰＥＦＣ）に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】近年、低公害性と高効率性という特徴により、燃料電池が注目されている。燃料電池とは、水素やメタノール等の燃料を酸素または空気を用いて電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。

【０００３】このような燃料電池は、用いる電解質の種類によって、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、および高分子電解質型等が分類される。このうち、陽イオン交換膜を電解質として用いる高分子電解質型燃料電池（ＰＥＦＣ）は、低温における作動性がよいことと出力密度が高いことから、最近特に注目されている。このＰＥＦＣ本体の基本構造は、図２に示すように、陽イオン交換膜からなる電解質膜１と、その両面に接合された正負の各ガス拡散電極２，３とで構成される。ガス拡散電極２，３の少なくとも電解質膜１側には触媒が担持してあり、各ガス拡散電極２，３における触媒層と電解質膜１との界面において電池反応が生じる。

【０００４】そして、ガス拡散電極２には例えば水素ガスを、ガス拡散電極３には例えば酸素ガスをそれぞれ供給し、ガス拡散電極２，３間に外部負荷回路を接続すると、ガス拡散電極２の触媒層と電解質膜１との界面で、$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ の反応が起きる。この反応により生じたH^+（プロトン）は電解質膜１を通って、e^-（電子）は負荷回路を通ってそれぞれ対極のガス拡散電極３に移動し、電解質膜１とガス拡散電極３の触媒層との界面で、$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の反応が起きて、水が生じると同時に電気エネルギーが得られる。

【０００５】従って、反応界面への反応ガス供給の程度が電池としての出力性能に大きく影響を与えることになる。しかしながら、前記従来の方法によっても、用途によってはその出力性能が十分でないため、出力性能のよりたかいＰＥＦＣの出現が切望されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の課題に着目してなされたものであり、より高い出力性能を備えた高分子電解質型燃料電池（ＰＥＦＣ）を提供することを目的とする。

【０００７】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、鋭意検討した結果、反応界面が形成される触媒層を成形する前に粉末状孔形成成分を混合し、成形後孔形成成分を除去することにより空孔量及び平均空孔径の制御が可能となり、その結果、燃料電池としての出力特性が大きく向上することを見い出し本発明に至った。

【０００８】すなわち、本発明は電解質となるイオン交換膜と、触媒層を有するガス拡散電極とを有する高分子電解質型燃料電池において、上記触媒層が、粉末状孔形成成分を含有する触媒層形成用組成物を用いて成形後に、該粉末状孔形成成分を除去し、空孔を形成してなるものであることを特徴とする高分子電解質型燃料電池である。

【０００９】ここで、触媒層とは、ガス拡散電極において触媒が担持されている部分をいう。また、触媒層形成用組成物は、少なくとも粉末状孔形成成分と触媒担持導電材とを有し、必要に応じてプロトン導伝剤、撥水剤、結着剤等を含有するものである。この触媒層は成形した後に触媒を担持させてもよく、この場合には、触媒を担持していない導電材を用いることになる。

【００１０】本発明の高分子電解質型燃料電池において、電解質となるイオン交換膜としては、含フッ素高分子を骨格とし、イオン交換基として、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、およびホスホン酸基のいずれか一つまたは複数を有するものが挙げられる。このようなイオン交換膜としては、例えば、下記（１）式で表されるモノマーの一種以上を必須成分とし、これに後述のモノマー群から選ばれた一種類または二種類以上のモノマーを共重合させた共重合体がある。

$$Y-(CF_2)_a-(CFR_1)_b-(CFR_1')_c-O-[CF(CF_2X)-CF_2-O]_n-CF=CF_2 \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

（式中、－Ｙは、$-SO_3H$、$-SO_2F$、$-SO_2NH_2$，$-SO_3NH_4$，－ＣＮ，－ＣＯＯＨ，－ＣＯＦ，－ＣＯＯＲ（Ｒは炭素数１～１０のアルキル基）、$-PO_3H_2$ または PO_3H である。ａは０～６の整数、ｂは０～６の整数、ｃは０または１であり、且つａ＋ｂ＋ｃ≠０であり、ｎは０～６の整数である。Ｘは、ｎ≧１のときＣｌ、Ｂｒ、またはＦのいずれか一種、または複数種の組み合わせであり、R_1 および R_1' は、独立に、Ｆ、Ｃｌ、１～１０個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基、および１～１０個の炭素原子を有するフルオロクロロアルキル基から選択されるものである。）そして、これに共重合させるモノマー群としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロモノクロロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、１，１－ジフルオロ－２，２－ジクロロエチレン、１，１－ジフルオロ－２－クロロエチレン、ヘキサフルオロ

プロピレン、１，１，１，３，３－ペンタフルオロプロピレン、オクタフルオロイソブチレン、エチレン、塩化ビニル、およびアルキルビニルエステルが挙げられる。

【００１１】本発明におけるガス拡散電極に含まれる触媒層は、触媒金属の微粒子を担持した導電材により構成されるものであり、必要に応じてプロトン導伝材や撥水剤や結着剤が含まれていてもよい。また、触媒を担持していない導電材及び必要に応じて撥水剤や結着剤の含まれる層が、触媒層の外側に形成してあるものでもよい。

【００１２】この触媒層に使用される触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金またはロジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。

【００１３】触媒となる金属の粒径は例えば１０～３００Åとする。粒径が小さいほど触媒性能は高くなるが、１０Å未満のものは現実的に作製が困難であり、３００Åより大きいと必要な触媒性能が得られない。好ましい触媒金属の粒径は、１５～１００Åである。触媒の担持量は、電極が成形された状態で例えば０．０１～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}が好ましい。０．０１ｍｇ／ｃｍ^2 未満では触媒の性能が発揮されず、１０ｍｇ／ｃｍ^2 を超えるとコストが大きくなる。この値は０．１～０．５ｍｇ／ｃｍ^{2}であると好ましい。

【００１４】導電材としては、電気導伝性物質であればいずれのものでもよく、例えば各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらが単独であるいは混合して使用される。撥水剤としては、例えばフッ素化カーボン等が使用される。

【００１５】結着剤としては、各種樹脂が用いられるが、撥水性をも有するフッ素樹脂が好ましい。そして、フッ素樹脂のうちでも融点が４００℃以下のものがより好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、およびテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。

【００１６】プロトン伝導材としては、プロトンを伝導できる官能基を有する化合物であればいずれのものでもよいが、含フッ素高分子を骨格とし、プロトンを伝導できる官能基として、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基、およびホスホン酸基のいずれか一つまたは複数を有するものが好ましい。このようなプロトン伝導材となる材料としては、例えば、〔Ａ〕上記（１）式で表されるモノマーの一種類以上を必須成分とし、これに前述のモノマー群から選ばれた一種類または二種類以上のモノマーを共重合させた共重合体、〔Ｂ〕上記（１）式で表されるモノマーのみを一種類以上重合してなる重合体、〔Ｃ〕上記（１）式で表されるモノマー、〔Ｄ〕トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロエタンスルホン酸、トリフルオロエタンスルホン酸、テトラフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオアルキル（C_4 ～C_{12}）スルホン酸、３－〔フルオロアルキル（C_6 ～C_{11}）オキシ〕－１－アルキル（C_3 ～C_4 ）スルホン酸、および３－〔ω－フルオロアルカノイル（C_6 ～C_8 ）－Ｎ－エチルアミノ〕－１－プロパンスルホン酸などの一官能基性含フッ素ハイドロカーボンスルホン酸類、〔Ｅ〕テトラフルオロエタンジスルホン酸などの二官能基性含フッ素ハイドロカーボンスルホン酸類、〔Ｆ〕トリフルオロメタンベンゼンスルホン酸などの含フッ素芳香族スルホン酸誘導体、〔Ｇ〕トリフルオロ酢酸、フルオロアルキル（C_2 ～C_{20}）カルボン酸、パーフルオロアルキル（C_7 ～C_{13}）カルボン酸などの一官能基性含フッ素ハイドロカーボンカルボン酸類、〔Ｈ〕ジフルオロメタンジカルボン酸、テトラフルオロエタンジカルボン酸などの二官能基性含フッ素ハイドロカーボンカルボン酸類、〔Ｉ〕ジフルオロメタンジホスホン酸などの含フッ素ハイドロカーボンホスホン酸類、〔Ｊ〕含フッ素ハイドロカーボンチオスルホン酸類、〔Ｋ〕トリフルオロメタンスルホンイミドなどのフルオロスルホンイミド類、〔Ｌ〕モノパーフルオロアルカン（C_6 ～C_{16}）リン酸などの含フッ素ハイドロカーボンリン酸類、などが挙げられ、これらは単独または二種類以上を混合して用いられる。

【００１７】重合体の場合は、モノマーが二つ以上連結されたものであればよいが、分子量が５０００以上であることが好ましい。分子量が大きい方が触媒層における導電材への締まり具合が良好となるため、耐久性がよくなる。低分子量化合物を単独で用いることもできるが、その場合には固体の化合物に限られる。なぜならば、プロトン伝導材が液状のものであると、燃料電池として作動させた時に、電池反応で生じた水に溶解して系外に除去される可能性が高いからである。

【００１８】プロトン伝導材を触媒層に存在させる方法としては、前記プロトン伝導材を溶液状態または粉末状態で、触媒層をなす原料粉末と混合し、これを成形して触媒層を形成してもよいし、予め形成されたガス拡散電極の触媒層に、プロトン伝導材の溶液を含浸させてもよい。プロトン伝導材用の溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノール等のアルコール類、Ｎ，Ｎ′－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ′－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性溶媒、およびテトラヒドロフラン等の環状エーテル類などの親水性溶媒が挙げられ、これらの溶媒から選ばれた二種類以上の混合溶媒、またはこれらの溶媒と水との混合溶媒を用いることもできる。

【００１９】本発明においては、触媒層をつくる時に粉

末状の孔形成成分を含ませて、後処理にて除去し制御した空孔を形成する。すなわち、例えば触媒担持粉末状導電材（触媒を成形後担持させる場合には、触媒を担持していない導電材）と孔形成成分、そして必要に応じて、プロトン導伝材、結着剤、撥水剤を例えば水中にて均一混合し乾燥して、触媒層用原料物である触媒層形成用組成物を得る。この原料物中にソルベントナフサ、トルエン、ベンゼン、等の液体を加えペースト状態とし、必要な触媒層形状に成形する。乾燥後、使用孔形成剤に応じ、例えば水洗、アルカリ水水洗、加熱処理等の後処理にて孔形成剤を除く。

【００２０】孔形成剤としては、例えば、〔Ｍ〕塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウム、リン酸一ナトリウム、等の水溶性無機塩類、〔Ｎ〕シリカゲル、シリカゾル、アルミナ等のアルカリ水溶液に溶解性の無機塩類、〔Ｏ〕ポリアセタール、アゼピル等の熱分解性有機高分子化合物類、〔Ｐ〕ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の水溶性有機化合物類などがある。孔形成剤粉末の粒子径およびその分布は、使用する導電材の粒径とともに、触媒層中に形成される空孔の平均径及び分布に大きく影響する。従って、必要な空孔平均径及び分布に応じて、導電材の粒子径と孔形成剤の粒子径を選択する。必要な空孔平均径及び分布を得るために上記孔形成剤を二種以上併用することも有効である。シリカゾルは、ほぼ均一な粒子径を有するものが各種市販されており、空孔径のコントロールには非常に有効である。

【００２１】また、塩化ナトリウム等は、水洗により完全に簡単に除くことができ、非常に有効である。さらに、ポリアセタールは、２００℃程度の比較的低温で処理し完全に除去できるので特別に孔形成成分除去のための工程を必要としないことが大きな特徴である。孔形成成分の添加量は空孔の必要量によって決まるが好ましくは、触媒層形成用組成物の体積に対して３０～１６０容量％である。少なすぎると空孔量が不充分となり反応ガス供給が少なく性能低下の原因となる。一方、多すぎると空孔量が多くなりすぎ、出力密度低下の原因となる。

【００２２】触媒層にプロトン伝導材の溶液を含浸する方法では、例えば、溶液の濃度を１～１０重量％として、これを多孔質体である触媒層の空孔に含浸させた後に乾燥する。電解質であるイオン交換膜とガス拡散電極との接合は、加温・加圧できる装置を用いて実施される。一般的には、例えばホットプレス機、ロールプレス機等により行われる。その際のプレス温度は、電解質として使用するイオン交換膜のガラス転位温度以上であれば良く、好ましくは１２０～２５０℃である。プレス圧力は、使用するガス拡散電極の固さに依存するが、例えば、５～２００ｋｇ／ｃｍ^{2}とする。５ｋｇ／ｃｍ^{2}未満ではイオン交換膜と電極との接合が不十分となり、２００ｋｇ／ｃｍ^{2}を超えるとガス拡散電極の空孔が少なくなりすぎる。プレス圧力の好ましい値は２０～１００ｋｇ／ｃｍ^{2}である。

【００２３】なお、ホットプレス時に電極の厚さより薄いスペーサを入れると、ガス拡散電極の空孔が少なくなることを防止できることから好ましい。また、水や溶媒等の共存下でイオン交換膜を湿潤させた状態でホットプレスすると、出力性能が向上するため好ましい。この理由は明確ではないが、イオン交換膜内の含水率が増加するためであると考えられる。

【００２４】本発明の高分子電解質型燃料電池では、孔形成剤を添加して形成した空孔を有する触媒層を用いることにより、反応ガスの反応点への供給を充分に行なうことができる。この結果、出力特性の向上、特に、高電流密度側での性能向上が達成できる。

【００２５】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【００２６】

【実施例１】東海ブラック＃５５００〔東海カーボン（株）製　商標〕１８ｇ、トリトンＸ－１００〔和光純薬（株）製　商標〕１．２５ｇを水４５０ｇに加え、室温で３０分間撹拌混合した。次にこの混合物にポリフロンＤ－２〔ディキン（株）製商標〕１２．９ｇとシリカゾル〔スノーテックス５０　日産化学（株）製　商標〕４１．５ｇを添加し３０分間撹拌混合した。この混合物を熱風乾燥器中１００℃、２日間乾燥した。得られた粉末をミルにて細粉し、その中から５ｇ秤量した。これにソルベントナフサ〔キシダ化学（株）製〕１６ｍｌ加え、混合後、サス３０４板上にて成膜した。この膜を熱風乾燥器中で２５０℃、１時間、更に３５０℃、２分間焼成した。この膜を、０．８ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム溶液（水：エタノール＝５０：５０容積％）を用いて洗浄処理した。その後水洗し、中性であることを確認して乾燥した。得られた膜に塩化白金酸〔和光純薬（株）製特級〕とエタノール〔和光純薬（株）製　特級〕から調製した１２重量％溶液を含浸させた後乾燥し、更に水素雰囲気下、１５０℃にて還元反応を行った。白金担持量は３．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。この触媒層の空孔率を細孔分布測定装置ポアサイザー９３２０〔（株）島津製作所製〕にて測定したところ０．７６であった。

【００２７】この触媒層から１０ｃｍ^{2}を切り出し重量を測定したところ０．１９１ｇであった。この触媒層に、５重量％のナフィオン溶液〔アンドリッチ社製〕を１０重量％に濃縮した溶液０．２４ｍｌ含浸させ、乾燥して電極を作成した。この電極の重量を測定したところ０．２１５ｇであった。この電極２枚と厚み１００μｍのＡｃｉｐｌｅｘ膜〔旭化成工業（株）製　商標、当量重量１０００ｇ／当量〕との接合を１４０℃、９０秒間

ホットプレスにて行ない、本発明の燃料電池を作成した。

【００２８】図３に示した単セル評価装置にて出力性能を評価した。H_2 ガス流量１００ｍｌ／ｍｉｎ、酸素ガス流量５０ｍｌ／ｍｉｎ、セル温度５５℃、加湿温度７０℃、常圧の条件下で実施した。結果を図１に示す。

【００２９】

【実施例２】東海ブラック＃５５００〔東海カーボン（株）製　商標〕１８ｇ、トリトンＸ－１００〔和光純薬（株）製　商標〕１．２５ｇを水４５０ｇに加え、室温で３０分間撹拌混合した。次にこの混合物にポリフロンＤ－２〔ディキン（株）製商標〕１２．９ｇとテナック〔旭化成工業（株）製　商標〕タイプ５０１０用のホモポリマー原料粉末（平均粒径２５０μｍ）１３ｇを添加し３０分間撹拌混合した。

【００３０】この混合物を熱風乾燥器中１００℃、２日間乾燥した。得られた粉末をミルにて細粉し、その中から５ｇ秤量した。これにソルベントナフサ〔キシダ化学（株）製〕１６ｍｌ加え、混合後、サス３０４板上にて成膜した。この膜を熱風乾燥器中で２５０℃、１時間、更に３５０℃、２分間焼成した。得られた膜に塩化白金酸〔和光純薬（株）製　特級〕とエタノール〔和光純薬（株）製　特級〕から調製した１２重量％溶液を含浸させた後乾燥し、更に水素雰囲気下、１５０℃にて還元反応を行った。白金担持量は３．５ｍｇ／ｃｍ^2 であった。この触媒層の空孔率を細孔分布測定装置ポアサイザー９３２０〔（株）島津製作所製〕にて測定したところ０．８０であった。

【００３１】この触媒層から１０ｃｍ^2 を切り出し重量を測定したところ０．１８１ｇであった。この触媒層に、５重量％のナフィオン溶液〔アンドリッチ社製〕を１０重量％に濃縮した溶液０．２４ｍｌ合浸させ、乾燥して電極を作成した。この電極の重量を測定したところ０．２０５ｇであった。この電極２枚と厚み１００μｍのＡｃｉｐｌｅｘ膜〔旭化成工業（株）製　商標、当量重量１０００ｇ／当量〕との接合を１４０℃、９０秒間ホットプレスにて行ない、本発明の燃料導電池を作成した。

【００３２】実施例１と同じ条件にて単セル評価を行なった。結果を図１に示す。

【００３３】

【比較例１】東海ブラック＃５５００〔東海カーボン（株）製　商標〕１８ｇ、トリトンＸ－１００〔和光純薬（株）製　商標〕１．２５ｇを水４５０ｇに加え、室温で３０分間撹拌混合した。次にこの混合物にポリフロンＤ－２〔ディキン（株）製商標〕１２．９ｇ添加し３０分間撹拌混合した。この混合物を熱風乾燥器中１００℃、２日間乾燥した。得られた粉末をミルにて細粉し、その中から５ｇ秤量した。これにソルベントナフサ〔キシダ化学（株）製〕１６ｍｌ加え、混合後、サス３０４板上にて成膜した。この膜を熱風乾燥器中で２５０℃、１時間、更に３５０℃、２分間焼成した。得られた膜に塩化白金酸〔和光純薬（株）製　特級〕とエタノール〔和光純薬（株）製　特級〕から調製した１２重量％溶液を含浸させた後乾燥し、更に水素雰囲気下、１５０℃にて還元反応を行った。白金担持量は２．９ｍｇ／ｃｍ^2 であった。この触媒層の空孔率を細孔分布測定装置ポアサイザー９３２０〔（株）島津製作所製〕で測定したところ０．６６であった。

【００３４】この触媒層から１０ｃｍ^2 を切り出し重量を測定したところ０．２０６ｇであった。この触媒層に、５重量％のナフィオン溶液〔アンドリッチ社製〕を１０重量％に濃縮した溶液０．２４ｍｌ含浸させ、乾燥して電極を作成した。この電極の重量を測定したところ０．２３０ｇであった。この電極２枚と厚み１００μｍのＡｃｉｐｌｅｘ膜〔旭化成工業（株）製　商標、当量重量１０００ｇ／当量〕との接合を１４０℃、９０秒間ホットプレスにて行なった。

【００３５】実施例と同様に単セル評価を行ない結果を図１に示した。図３のグラフから、本発明の孔形成成分を用いて作成した電極である実施例１～２の結果は、比較例１の結果と比較して、出力性能に優れたものであることが判る。

【００３６】

【発明の効果】本発明の高分子電解質型燃料電池によれば、高い出力性能を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例および比較例における出力性能評価の結果を示すグラフである。

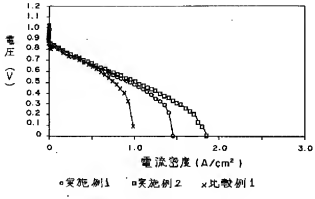
【図２】高分子電解質型燃料電池の基本構造を示す概要図である。

【図３】実施例および比較例において使用した評価装置を示す概要図である。

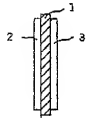
【符号の説明】

１　電解質膜
２　ガス拡散電極
３　ガス拡散電極
４　燃料電池セル
５　加湿基
６　純水

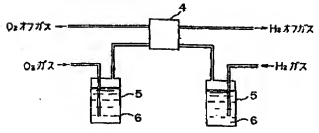
【図１】


1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
電圧（V）
0
1.0
2.0
3.0
電流密度（A/cm²）
○実施例1　□実施例2　×比較例1

【図２】


1
2
3

【図３】


4
O₂オフガス
H₂オフガス
O₂ガス
H₂ガス
5
6
5
6

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] in the polyelectrolyte mold fuel cell which has the ion exchange membrane used as an electrolyte, and the gas diffusion electrode which has a catalyst bed, the above-mentioned catalyst bed is powdered -- the constituent for catalyst bed formation containing a hole formation component -- using -- after shaping -- this -- powdered -- the polyelectrolyte mold fuel cell characterized by being the thing which removes a hole formation component and comes to form a hole.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]
[0001]
[Industrial Application] This invention relates to a polyelectrolyte mold fuel cell (PEFC).
[0002]
[Description of the Prior Art] In recent years, the fuel cell attracts attention according to the description of low-pollution nature and efficient nature. By oxidizing fuels, such as hydrogen and a methanol, electrochemically using oxygen or air, a fuel cell is changed into electrical energy and takes out the chemical energy of a fuel.
[0003] A phosphoric-acid mold, a melting carbonate mold, a solid acid ghost mold, a polyelectrolyte mold, etc. are classified according to the class of electrolyte which uses such a fuel cell. Among these, since things and power density with the sufficient actuation nature in low temperature are high, the polyelectrolyte mold fuel cell (PEFC) using cation exchange membrane as an electrolyte attracts attention especially recently. The basic structure of this PEFC body consists of an electrolyte membrane 1 which consists of cation exchange membrane, and each gas diffusion electrodes 2 and 3 of positive/negative joined by those both sides, as shown in drawing 2 . A cell reaction arises in the interface of the catalyst bed and electrolyte membrane 1 of gas diffusion electrodes 2 and 3. [in / the catalyst is supported to the electrolyte membrane 1 side at least, and / each gas diffusion electrodes 2 and 3]
[0004] And when hydrogen gas is supplied to a gas diffusion electrode 2, oxygen gas is supplied to a gas diffusion electrode 3, respectively and an external load circuit is connected between a gas diffusion electrode 2 and 3, it is 2H2 ->4H++4e at the interface of the catalyst bed of a gas diffusion electrode 2, and an electrolyte membrane 1. - A reaction occurs. e- (electron) moves to the gas diffusion electrode 3 of a counter electrode through a load circuit, respectively, H+ (proton) produced by this reaction passes along an electrolyte membrane 1, it is the interface of an electrolyte membrane 1 and the catalyst bed of a gas diffusion electrode 3, and the reaction of O2+4H++4e-->2H2 O occurs, and electrical energy is obtained at the same time water arises.
[0005] Therefore, extent of the reactant gas supply to a reaction interface will affect the output engine performance as a cell greatly. However, also by said conventional approach, since the output engine performance is not enough, from that of the output engine performance, depending on an application, it is in **, and is anxious for the appearance of PEFC.
[0006]
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made paying attention to the technical problem of such a conventional technique, and aims at offering the polyelectrolyte mold fuel cell (PEFC) equipped with the higher output engine performance.
[0007]
[Means for Solving the Problem] powdered, before fabricating the catalyst bed in which a

reaction interface is formed, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose -- it found out that mixed a hole formation component, and became controllable [a porosity and the diameter of an average hole] by removing the hole formation component after shaping, consequently the output characteristics as a fuel cell improved greatly, and resulted in this invention.

[0008] that is, in the polyelectrolyte mold fuel cell which has the ion exchange membrane used as an electrolyte, and the gas diffusion electrode which has a catalyst bed, the above-mentioned catalyst bed of this invention is powdered -- the constituent for catalyst bed formation containing a hole formation component -- using -- after shaping -- this -- powdered -- it is the polyelectrolyte mold fuel cell characterized by being the thing which removes a hole formation component and comes to form a hole.

[0009] Here, a catalyst bed means the part with which the catalyst is supported in the gas diffusion electrode. moreover, the constituent for catalyst bed formation is powdered at least -- it has a hole formation component and catalyst support electric conduction material, and a proton **** agent, water repellent, a binder, etc. are contained if needed. This catalyst bed may make a catalyst support, after fabricating, and it will use the electric conduction material which is not supporting the catalyst in this case.

[0010] In the polyelectrolyte mold fuel cell of this invention, as ion exchange membrane used as an electrolyte, a fluorine-containing giant molecule is made into a frame, and what has any one or the plurality of a sulfonic group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, and a phosphonic acid radical is mentioned as an ion exchange group. There is a copolymer to which more than a kind of the monomer expressed with following the (1) type was used as the indispensable component as such ion exchange membrane, for example, and copolymerization of one kind or two kinds or more of monomers chosen as this from the below-mentioned monomer group was carried out.

Y-(CF2) a-(CFR1) b-(CFR1 ') c-O- -[CF(CF2 X)-CF2-O] n-CF=CF2 ..... (1)

(-Y is -SO3 H, -SO2 F, -SO2 NH2, -SO3 NH4, -CN, -COOH, -COF, -COOR (R is the alkyl group of carbon numbers 1-10), -PO three H2, or PO3 H among a formula.) The integer of 0-6 and c of the integer of 0-6 and b are 0 or 1, and a is a+b+c!=0, and n is the integer of 0-6. X is any one sort of Cl, Br, or the F, or two or more sorts of combination at the time of n>=1, and is R1. And R1 'independently, it is chosen from F, Cl, the perfluoroalkyl radical that has 1-10 carbon atoms, and the fluoro chloro alkyl group which has 1-10 carbon atoms. and as a monomer group which carries out copolymerization to this Tetrafluoroethylene, trifluoro monochloro ethylene, trifluoro ethylene, Vinylidene fluoride, 1, and 1-difluoro - 2 and 2-dichloroethylene, 1 and 1-difluoro-2-chloroethylene, hexafluoropropylene, 1, 1, 1 and 3, 3-pentafluoropropylene, an octafluoro isobutylene, ethylene, a vinyl chloride, and alkyl vinyl ester are mentioned.

[0011] The catalyst bed contained in the gas diffusion electrode in this invention is constituted by the electric conduction material which supported the particle of a catalyst metal, and a proton conductive material, water repellent, and a binder may be contained if needed. Moreover, the layer in which water repellent and a binder are contained if needed [the electric conduction material and if needed] which are not supporting the catalyst may be formed in the outside of a catalyst bed.

[0012] If it is the metal which promotes oxidation reaction of hydrogen, and the reduction reaction of oxygen as a catalyst metal used for this catalyst bed, which thing may be used, for example, lead, iron, manganese, cobalt, chromium, a gallium, PANAJIUMU, a tungsten, a ruthenium, iridium, palladium, platinum, rhodiums, or those alloys will be mentioned.

[0013] Particle size of the metal used as a catalyst is made into 10-300A. The catalyst engine performance becomes high so that particle size is small, but if the less than 10A thing is difficult and its production is actually larger than 300A, the required catalyst engine performance will not be obtained. The particle size of a desirable catalyst metal is 15-100A. The amount of support of a catalyst has desirable 0.01 - 10 mg/cm2, where an electrode is fabricated. 0.01 mg/cm2 The engine performance of a catalyst is not demonstrated in the following, but it is 10 mg/cm2. Cost will become large if it exceeds. This value is desirable in it being 0.1 - 0.5 mg/cm2.
[0014] As electric conduction material, if it is the electric conductive matter, which thing may be used, for example, various metals, a carbon material, etc. will be mentioned. As a carbon material, it is independent, or carbon black, such as furnace black, channel black, and acetylene black, activated carbon, a graphite, etc. are mentioned, and they are used by these, for example, mixing. As water repellent, fluorination carbon etc. is used, for example.
[0015] As a binder, although various resin is used, the fluororesin which also has water repellence is desirable. And also among fluororesins, a thing 400 degrees C or less has the more desirable melting point, for example, a polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer and a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer are mentioned.
[0016] Although which thing may be used as long as it is the compound which has the functional group which can conduct a proton as proton conduction material, what has any one or the plurality of a sulfonic group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, and a phosphonic acid radical is desirable as a functional group which makes a fluorine-containing giant molecule a frame and can conduct a proton. As an ingredient used as such proton conduction material For example, one or more kinds of a monomer expressed with the [A] above-mentioned (1) type are used as an indispensable component. The copolymer to which copolymerization of one kind or two kinds or more of monomers chosen as this from the above-mentioned monomer group was carried out, [B] The polymer which comes to carry out the one or more kind polymerization only of the monomer expressed with the above-mentioned (1) formula, [C] The monomer expressed with the above-mentioned (1) formula, [D] trifluoro methansulfonic acid, Fluoro ethane sulfonic acid, trifluoro ethane sulfonic acid, a tetrafluoro propane sulfonic acid, Perfluoroalkyl (C4 - C12) A sulfonic acid, a 3-[fluoro alkyl (C6 - C11) oxy-]-1-alkyl (C3 - C4) sulfonic acid, And 1 functional-group nature fluorine-containing hydrocarbon sulfonic acids, such as a 3-[omega-fluoro alkanoyl (C6 - C8)-N-ethylamino]-1-propane sulfonic acid [E] 2 functional-group nature fluorine-containing hydrocarbon sulfonic acids, such as tetrafluoro ethane disulfonic acid [F] Fluorine-containing aromatic series sulfonic-acid derivatives, such as trifluoromethane benzenesulfonic acid, [G] Trifluoroacetic acid, a fluoro alkyl (C2 - C20) carboxylic acid, 1 functional-group nature fluorine-containing hydrocarbon carboxylic acids, such as a perfluoroalkyl (C7 - C13) carboxylic acid [H] 2 functional-group nature fluorine-containing hydrocarbon carboxylic acids, such as difluoromethane dicarboxylic acid and tetrafluoro ethane dicarboxylic acid [I] Fluorine-containing hydrocarbon phosphonic acid, such as difluoromethane diphosphonic acid [J] Fluoro sulfone imide, such as fluorine-containing hydrocarbon thiosulfonic acid and [K] trifluoromethane sulfone imide [L] Fluorine-containing hydrocarbon phosphoric acids, such as a mono-perfluoroalkyl (C6 - C16) phosphoric acid, are mentioned, and these mix independent or two kinds or more, and are used.
[0017] In the case of a polymer, although two or more monomers should just be connected, it is desirable that molecular weight is 5000 or more. Since [to electric conduction material / in / in the one where molecular weight is larger / a catalyst bed] it twines and condition becomes good,

endurance becomes good. Although a low molecular weight compound can also be used independently, it is restricted to a solid compound in that case. When it is made to operate as a fuel cell that proton conduction material is liquefied, it is because possibility of dissolving in the water produced in the cell reaction, and being removed out of a system is high.
[0018] It mixes with the raw material powder which is in a solution condition or a powder condition about said proton conduction material, and makes a catalyst bed as an approach of making proton conduction material existing in a catalyst bed, and this may be fabricated, a catalyst bed may be formed, and the solution of proton conduction material may be infiltrated into the catalyst bed of the gas diffusion electrode formed beforehand. As a solvent for proton conduction material, hydrophilic solvents, such as cyclic ether, such as polar solvents, such as alcohols [, such as a methanol, ethanol, propanol and a butanol], N, and N'-dimethylacetamide, N, and N'-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and a sulfolane, and a tetrahydrofuran, are mentioned, and two or more kinds of mixed solvents chosen from these solvents or the mixed solvent of these solvents and water can also be used, for example.
[0019] the time of building a catalyst bed in this invention -- a powder-like hole -- a formation component is included and the hole which was removed and was controlled by after treatment is formed. namely, for example, catalyst support powdered electric conduction material (electric conduction material which is not supporting the catalyst in making it support after fabricating a catalyst) and a hole -- a formation component and if needed, homogeneity mixing of a proton conductive material, a binder, and the water repellent is carried out underwater, it dries, and the constituent for catalyst bed formation which is the raw material powder for catalyst beds is obtained. Liquids, such as solvent naphtha, toluene, and benzene, are added into this raw material powder, and it considers as a paste condition, and fabricates in a required catalyst bed configuration. A hole formation agent is removed in after treatment, such as rinsing, alkaline-water rinsing, and heat-treatment, after desiccation, corresponding to a use hole formation agent.
[0020] a hole -- as a formation agent -- for example, the [M] sodium chloride and potassium chloride -- An ammonium chloride, a sodium carbonate, a calcium carbonate, a sodium sulfate, Water-soluble mineral, such as phosphoric-acid-sodium, [N] silica gel, a silica sol, Water-soluble organic compounds, such as pyrolysis nature organic high molecular compounds, such as soluble mineral, [O] polyacetal, and Avicel, [P] polyvinyl alcohol, and a polyethylene glycol, are in alkali water solutions, such as an alumina. a hole -- the particle diameter of formation agent powder and its distribution influence greatly the pitch diameter of a hole and distribution which are formed into a catalyst bed with the particle size of the electric conduction material to be used. Therefore, according to a required hole pitch diameter and distribution, the particle diameter of electric conduction material and the particle diameter of a hole formation agent are chosen. In order to acquire a required hole pitch diameter and distribution, it is also effective to use together two or more sorts of above-mentioned hole formation agents. Various marketing is carried out and, as for a silica sol, what has almost uniform particle diameter is very effective in control of the diameter of a hole.
[0021] Moreover, a sodium chloride etc. can be completely removed easily by rinsing, and is very effective. furthermore, polyacetal -- about 200 degrees C -- since it processes at low temperature comparatively and can remove completely -- special -- a hole -- it is the big description not to need the process for formation component removal. Although the addition of a hole formation component is decided by the initial complement of a hole, it is 30 to 160 capacity % to the volume of the constituent for catalyst bed formation preferably. If too few, a porosity will become inadequate and reactant gas supply will cause degradation few. On the other hand, if

many [too], a porosity will increase too much and it will become the cause of a power density fall.

[0022] By the approach of sinking the solution of proton conduction material into a catalyst bed, concentration of a solution is made into 1 - 10 % of the weight, and after infiltrating this into the hole of the catalyst bed which is a porous body, it dries, for example. Junction to the ion exchange membrane and the gas diffusion electrode which are an electrolyte is carried out using the equipment which can be warmed and pressurized. Generally, it is performed by a hotpress machine, the roll press machine, etc. The press temperature in that case is 120-250 degrees C preferably that what is necessary is just more than the glass-transition temperature of the ion exchange membrane used as an electrolyte. A press pressure is 5-200kg/cm2, for example, although it is dependent on the hardness of the gas diffusion electrode to be used. It carries out. 5kg/cm2 Joining to ion exchange membrane and an electrode becomes inadequate [the following], and it is 200kg/cm2. If it exceeds, the hole of a gas diffusion electrode will decrease too much. the value with a desirable press pressure -- 20-100kg/cm2 it is .

[0023] In addition, when a spacer thinner than the thickness of an electrode is put in at the time of a hotpress, it is desirable from the ability to prevent that the hole of a gas diffusion electrode decreases. Moreover, where humidity of the ion exchange membrane is carried out under coexistence of water, a solvent, etc., when a hotpress is carried out, since the output engine performance improves, it is desirable. Although this reason is not clear, it is thought that it is for the water content in ion exchange membrane to increase.

[0024] the polyelectrolyte mold fuel cell of this invention -- a hole -- supply at the reacting point of reactant gas can fully be performed by using the catalyst bed which has the hole which added and formed the formation agent. Consequently, the improvement in output characteristics, especially the improvement in the engine performance by high ********** can be attained.

[0025]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to this example.

[0026]

[Example 1] Tokai black #5500 [trademark by Tokai Carbon Co., Ltd.] 18g and triton X-100 [Wako Pure Chem trademark] 1.25g were added to 450g of water, and churning mixing was carried out for 30 minutes at the room temperature. Next, Pori Flon D-2 [Dakin trademark] 12.9g and silica sol [trademark made from Snow tex 50 Nissan Chemistry] 41.5g were added into this mixture, and churning mixing was carried out for 30 minutes. This mixture was dried for 100 degrees C and two days among the air forced oven. Fine powder of the obtained powder was carried out with the mill, and 5g weighing capacity was carried out out of it. In addition to this solvent naphtha [product made from KISHIDA Chemistry] 16ml, membranes were formed on the Sas 304 plate after mixing. 250 degrees C of 350 more degrees C of this film were calcinated for 2 minutes in the air forced oven for 1 hour. Washing processing of this film was carried out using the sodium-hydroxide solution (water: ethanol =50:50 volume %) of 0.8 mol/l. It rinsed after that, and it checked that it was neutrality and dried. It dried, after infiltrating the 12-% of the weight solution prepared on the obtained film from chloroplatinic acid [the Wako Pure Chem best] and ethanol [the Wako Pure Chem best], and the reduction reaction was further performed at 150 degrees C under the hydrogen ambient atmosphere. the amount of platinum support -- 3.0 mg/cm2 it was . It was 0.76 when the void content of this catalyst bed was measured by the pore distribution measuring device pore sizer 9320 [Shimadzu Make].

[0027] This catalyst bed to 10cm2 It was 0.191g, when it started and weight was measured. To

this catalyst bed, 5% of the weight of the Nafion solution [and rich company make] was infiltrated 0.24ml of solutions condensed to 10% of the weight, was dried, and the electrode was created to it. It was 0.215g when the weight of this electrode was measured. 140 degrees C and the hotpress during 90 seconds performed junction on these two electrodes and the Aciplex film [trademark by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., and the equivalent weight of 1000g/Eq] with a thickness of 100 micrometers, and the fuel cell of this invention was created.
[0028] The single cel evaluation equipment shown in drawing 3 estimated the output engine performance. H2 It carried out under quantity-of-gas-flow 100 ml/min, oxygen gas flow rate 50 ml/min, the cel temperature of 55 degrees C, the humidification temperature of 70 degrees C, and the conditions of ordinary pressure. A result is shown in drawing 1 .
[0029]
[Example 2] Tokai black #5500 [trademark by Tokai Carbon Co., Ltd.] 18g and triton X-100 [Wako Pure Chem trademark] 1.25g were added to 450g of water, and churning mixing was carried out for 30 minutes at the room temperature. Next, 13g (mean particle diameter of 250 micrometers) of homopolymer raw material powder for Pori Flon D-2 [Dakin trademark] 12.9g and TENAKKU [trademark by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.] type 5010 was added into this mixture, and churning mixing was carried out for 30 minutes.
[0030] This mixture was dried for 100 degrees C and two days among the air forced oven. Fine powder of the obtained powder was carried out with the mill, and 5g weighing capacity was carried out out of it. In addition to this solvent naphtha [product made from KISHIDA Chemistry] 16ml, membranes were formed on the Sas 304 plate after mixing. 250 degrees C of 350 more degrees C of this film were calcinated for 2 minutes in the air forced oven for 1 hour. It dried, after infiltrating the 12-% of the weight solution prepared on the obtained film from chloroplatinic acid [the Wako Pure Chem best] and ethanol [the Wako Pure Chem best], and the reduction reaction was further performed at 150 degrees C under the hydrogen ambient atmosphere. the amount of platinum support -- 3.5 mg/cm2 it was . It was 0.80 when the void content of this catalyst bed was measured by the pore distribution measuring device pore sizer 9320 [Shimadzu Make].
[0031] This catalyst bed to 10cm2 It was 0.181g, when it started and weight was measured. To this catalyst bed, 5% of the weight of the Nafion solution [and rich company make] was infiltrated 0.24ml of solutions condensed to 10% of the weight, was dried, and the electrode was created to it. It was 0.205g when the weight of this electrode was measured. 140 degrees C and the hotpress during 90 seconds performed junction on these two electrodes and the Aciplex film [trademark by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., and the equivalent weight of 1000g/Eq] with a thickness of 100 micrometers, and the fuel electric conduction pond of this invention was created.
[0032] Single cel evaluation was performed on the same conditions as an example 1. A result is shown in drawing 1 .
[0033]
[The example 1 of a comparison] Tokai black #5500 [trademark by Tokai Carbon Co., Ltd.] 18g and triton X-100 [Wako Pure Chem trademark] 1.25g were added to 450g of water, and churning mixing was carried out for 30 minutes at the room temperature. Next, Pori Flon D-2 [Dakin trademark] 12.9g added into this mixture, and churning mixing was carried out for 30 minutes. This mixture was dried for 100 degrees C and two days among the air forced oven. Fine powder of the obtained powder was carried out with the mill, and 5g weighing capacity was carried out out of it. In addition to this solvent naphtha [product made from KISHIDA Chemistry] 16ml,

membranes were formed on the Sas 304 plate after mixing. 250 degrees C of 350 more degrees C of this film were calcinated for 2 minutes in the air forced oven for 1 hour. It dried, after infiltrating the 12-% of the weight solution prepared on the obtained film from chloroplatinic acid [the Wako Pure Chem best] and ethanol [the Wako Pure Chem best], and the reduction reaction was further performed at 150 degrees C under the hydrogen ambient atmosphere. the amount of platinum support -- 2.9 mg/cm2 it was . It was 0.66 when the void content of this catalyst bed was measured by the pore distribution measuring device pore sizer 9320 [Shimadzu Make].

[0034] This catalyst bed to 10cm2 It was 0.206g, when it started and weight was measured. To this catalyst bed, 5% of the weight of the Nafion solution [and rich company make] was infiltrated 0.24ml of solutions condensed to 10% of the weight, was dried, and the electrode was created to it. It was 0.230g when the weight of this electrode was measured. The hotpress performed junction on these two electrodes and the Aciplex film [trademark by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., and the equivalent weight of 1000g/Eq] with a thickness of 100 micrometers for 140 degrees C and 90 seconds.

[0035] Single cel evaluation was performed like the example and the result was shown in drawing 1 . As for the graph of drawing 3 , the result of the examples 1-2 which are the electrodes created using the hole formation component of this invention shows excelling in the output engine performance as compared with the result of the example 1 of a comparison.

[0036]

[Effect of the Invention] According to the polyelectrolyte mold fuel cell of this invention, the high output engine performance can be attained.

[Translation done.]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]
[Drawing 1] It is the graph which shows the result of the output performance evaluation in an example and the example of a comparison.
[Drawing 2] It is the schematic diagram showing the basic structure of a polyelectrolyte mold fuel cell.
[Drawing 3] It is the schematic diagram showing the evaluation equipment used in the example and the example of a comparison.
[Description of Notations]
1 Electrolyte Membrane
2 Gas Diffusion Electrode
3 Gas Diffusion Electrode
4 Fuel Cell Cel
5 Humidification Radical
6 Pure Water

[Translation done.]